

Priority Applications (No Type Date): DE 1014577 A 19970409

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

DE 19714577 A1 12 C09D-151/08

WO 9845381 A1 G C09D-175/04

Designated States (National): BR CA JP KR US

Designated States (Regional): AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU
MC NL PT SE

EP 973839 A1 G C09D-175/04 Based on patent WO 9845381

Designated States (Regional): AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL SE

BR 9808501 A C09D-175/04 Based on patent WO 9845381

KR 2001006142 A C09D-175/04

Abstract (Basic): DE 19714577 A

A mix system (I) for the production of water-dilutable coating materials (II) with a precisely predetermined colour from different base colours, consisting of (A) different base colours containing less than 5 wt% water, at least one colour and/or effect pigment, organic solvent, water-dilutable or -dispersible binder(s) and optionally additives etc., and (B) at least one pigment-free component containing water and binder. The binder in component (B) contains at least one polymer (Bc) which is obtained by polymerising unsaturated monomer(s) in presence of water-insoluble initiator(s) in an aqueous dispersion of a polyurethane resin (PUR) with a number-average mol. wt. (Mn) of 1000-30,000 and a polymerisable double bond content of 0.05-1.1 (statistical average). Also claimed is a process for the production of (II) by making base colours separately and mixing them together just before application, in which these coating materials are made by mixing at least one base colour (A) and at least one component (B) of the mix system (I).

USE - For the production of water-based paint for coating car bodies and/or plastic parts, and for the production of water-based coating materials for repair painting (claimed).

ADVANTAGE - Enables the production of water-based paint with a precisely-determined colour and improved resistance to condensation water.

Dwg.0/0

Title Terms: MIX; SYSTEM; WATER; BASED; PAINT; BASE; COLOUR; COMPRISE;
WATER; FREE; BASE; COLOUR; PIGMENT; SOLVENT; BIND; UNPIGMENTED; COMPONENT
; CONTAIN; WATER; ACRYLIC; MODIFIED; POLYURETHANE; BIND

Derwent Class: A21; A25; A82; G02; P42

International Patent Class (Main): C09D-151/08; C09D-175/04

International Patent Class (Additional): B05D-007/16; C09D-005/02;

C09D-005/36; C09D-161/20; C09D-175/14

File Segment: CPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): A04-F01A1; A05-G01E1; A07-B02; A07-B04; A08-E01;

A08-S02; A10-C03B; A12-B01A; A12-B07; A12-T05; G02-A02C; G02-A02H

Polymer Indexing (PS):

<01>

001 018; R00859 G1809 G1649 D01 D23 D22 D31 D45 D50 D76 D83 F19 F10 F07
; P0259-R P0226 D01; H0011-R; M9999 M2200; S9999 S1025 S1014; S9999
S1616 S1605; S9999 S1627 S1605

002 018; ND01; Q9999 Q7169 Q7158 Q7114; Q9999 Q6791; Q9999 Q7170 Q7158
Q7114; Q9999 Q9234 Q9212; B9999 B4262 B4240; B9999 B3430 B3372;
B9999 B5094 B4977 B4740; B9999 B5083 B4977 B4740; B9999 B3509 B3485;
B3372; B9999 B4751 B4740; B9999 B5243-R B4740; N9999 N6439; N9999
N6917 N9999 N6860 N6655; N9999 N7067 N7034 N7023; N9999 N7147
N7034 N7023; K9745-R; K9483-R; K9574 K9483; K9552 K9483; K9676-R

003 018; D00 A1 3A Sn 4A Cr 6B Ti Cu 1B; R03167 D00 D09 A1 3A; A9999
A102 A077; A999 A771

[illegible]

(isoto)

This Page Blank

1. The first step in the process of identifying a suspect is to determine the type of crime that has been committed. This is done by examining the evidence and the circumstances of the case.

004 018; D01 D11 D10 D50 D84 F28 F26; R00437 G1525 D01 D11 D10 D50 D84 F23; R05268 D01 D11 D10 D23 D22 D31 D41 D50 D75 D85 F71; A999 A475; A999 A771

005 018; A999 A691-R; A999 A715 A691; A999 A771; S9999 S1616 S1605

006 018; A999 A588 A566; A999 A033

<02>

001 018; G1321 G1310 G4024 D01 D60 F35; R01624 G1854 G1843 D01 D11 D10 D14 D13 D31 D50 D76 D92 F73; R17132 G1854 G1843 D01 D11 D10 D14 D13 D32 D50 D76 D93 F73; R01023 G1343 G1310 G4024 D01 D19 D18 D31 D50 D60 D76 D88 F37 F35 E00 E20; R00420 G1070 G0997 D01 D11 D10 D50 D86 F29 F26; G1047-R G1025 G0997 D01 D11 D10 D50 D86 F28 F26; G1036-R G1025 G0997 D01 D11 D10 D50 D84 F28 F26; G1069 G1025 G0997 D01 F28 F26 D11 D10 D27 D12 D53 D51 D58 D89 F34; G2120 G2108 D01 D60 F35 D11 D10 D50 D85 F28 F26 F36; R00708 G0102 G0022 D01 D02 D12 D10 D19 D18 D31 D51 D53 D58 D76 D88 H0146; R00479 G0384 G0339 G0260 G0022 D01 D11 D10 D12 D26 D51 D53 D58 D63 D85 F41 F89 H0146; R01130 G0351 G0340 G0339 G0260 G0022 D01 D11 D10 D12 D26 D51 D53 D58 D63 D87 F41 F89 H0146; R01463 G0408 G0384 G0339 G0260 G0022 D01 D11 D10 D12 D26 D51 D53 D58 D63 D86 F27 F26 F41 F89 H0146; P1592-R F77 D01; P0931-R P1592 P0839 H0260 H0011 H0044 F41 F77 D01 D63; P1638 P1592 F77 D01; H0011-R; H0088 H0011; L9999 L2528 L2506; L9999 L2824; M9999 M2017; S9999 S1025 S1014; S9999 S1616 S1605; S9999 S1627 S1605; K9632 K9621; P1741 ; P0088

002 018; ND01; Q9999 Q7169 Q7158 Q7114; Q9999 Q6791; Q9999 Q7170 Q7158 Q7114; Q9999 Q9234 Q9212; B9999 B4262 B4240; B9999 B3430 B3372; B9999 B5094 B4977 B4740; B9999 B5083 B4977 B4740; B9999 B3509 B3485 B3372; B9999 B4751 B4740; B9999 B5243-R B4740; N9999 N6439; N9999 N6917; N9999 N6860 N6655; N9999 N7067 N7034 N7023; N9999 N7147 N7034 N7023; K9745-R; K9483-R; K9574 K9483; K9552 K9483; K9676-R

003 018; R05075 D01 D11 D10 D50 D63 D92 F42; C999 C088-R C000; C999 C293

004 018; D00 Al 3A Sn 4A Cr 6B Tr Cu 1B; R03167 D00 D09 Al 3A; A999 A102 A077; A999 A771

005 018; D01 D11 D10 D50 D84 F28 F26; R00437 G1525 D01 D11 D10 D50 D84 F23; R05268 D01 D11 D10 D23 D22 D31 D41 D50 D75 D85 F71; A999 A475; A999 A771

006 018; A999 A691-R; A999 A715 A691; A999 A771; S9999 S1616 S1605

007 018; A999 A588 A566; A999 A033

<03>

001 018; P0000

002 018; B9999 B5447 B5414 B5403 B5276; K9574 K9483; K9676-R

<04>

001 018; G0260-R G0022 D01 D12 D10 D26 D51 D53 D60 F35-R; H0011-R; A999 A691-R; A999 A715 A691; S9999 S1616 S1605; A999 A782; P0088

002 018; B9999 B4751 B4740

4/9/2

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI

(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

010013474

WPI Acc No: 1994-281185/199435

XRAM Acc No: C94-128246

Module system for prodn. of one-colour water-based paints - comprises stable colour modules, binder modules and opt. crosslinkers etc. which are prepd. separately and mixed to give the required shade

Patent Assignee: HERBERTS GMBH (HERK)

Inventor: BROCK T; DOEBERT J

Number of Countries: 014 Number of Patents: 003

[illegible]



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 197 14 577 A 1**

⑲ Aktenzeichen: 197 14 577.9
⑳ Anmeldetag: 9. 4. 97
㉑ Offenlegungstag: 15. 10. 98

⑤ Int. Cl.⁶:
C 09 D 151/08
C 09 D 175/04
C 09 D 161/20
C 09 D 5/02
C 09 D 5/36
B 05 D 7/16
// C09D 175/16(C09D
151/08,175:04)(C09D
151/08,161:20)C09D
7/02,7/12,17/00,
7/14

DE 197 14 577 A 1

⑦1 Anmelder:
BASF Coatings AG, 48165 Münster, DE

⑦2 Erfinder:
Reusmann, Gerhard, Dr., 48147 Münster, DE;
Wegner, Egon, Dr., 48143 Münster, DE; Lettmann,
Bernhard, Dr., 48317 Drensteinfurt, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤4 Mischsystem zur Herstellung wasserverdünnter Überzugsmittel

⑤7 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Mischsystem für die Herstellung von wasserverdünnter Überzugsmitteln mit genau festgelegter Tönung aus verschiedenen Basisfarben, das dadurch gekennzeichnet ist, daß das Mischsystem

A) verschiedene Basisfarben A, die weniger als 5 Gew.-% Wasser, mindestens ein farb- und/oder effektgebendes Pigment, organisches Lösemittel, mindestens ein wasserverdünntes oder wasserdispergierbares Bindemittel sowie gegebenenfalls Hilfs- und Zusatzstoffe enthalten, und

B) mindestens eine Wasser und Bindemittel enthaltende, pigmentfreie Komponente B, enthält, wobei das Bindemittel in Komponente B mindestens ein Polymer enthält, das erhältlich ist, indem in einer wäßrigen Dispersion eines Polyurethanharzes, das ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 1000 bis 30000 Dalton aufweist und im statistischen Mittel 0,05 bis 1,1 polymerisierbare Doppelbindungen enthält, ein ethylenisch ungesättigtes Monomer oder ein Gemisch aus ethylenisch ungesättigten Monomeren in Gegenwart eines wasserunlöslichen Initiators oder einer Mischung aus wasserunlöslichen Initiatoren polymerisiert wird, wobei das Gewichtsverhältnis zwischen dem Polyurethanharz aus dem ethylenisch ungesättigten Monomeren bzw. dem Gemisch aus ethylenisch ungesättigten Monomeren zwischen 1 : 10 und 10 : 1 liegt.

DE 197 14 577 A 1

Beschreibung

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Mischsystem zur Herstellung von wasserverdünnbaren Überzugsmitteln mit genau festgelegter Tönung aus verschiedenen Basisfarben mit verbesserter Schwitzwasserbeständigkeit.

Stand der Technik

Übliche Verfahren zur Ausbesserung von Schadstellen an einer gegebenenfalls mehrschichtigen Lackierung beinhalten die sorgfältige Reinigung und Schleifen, gegebenenfalls Spachteln und Füllen an der Schadstelle. Danach wird die Schadstelle gegebenenfalls nach einer weiteren Vorbehandlung üblicherweise deckend und auslaufend in die angrenzenden Bereiche hinein mit Effektlacken, wie z. B. Metallicbasislacken, oder mit Unilacken gespritzt. Nach Antrocknung des so hergestellten Überzuges werden der Überzug und die angrenzenden Teile mit einem Klarlack überspritzt und nach einer gegebenenfalls notwendigen Abluftzeit wird der Klarlacküberzug gemeinsam mit den vorher aufgetragenen Schichten vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 50 und 100°C getrocknet.

Als Effektlacke und/oder im Zweischichtverfahren aufgetragene Unilacke für das Ausbessern von Schadstellen werden üblicherweise festkörperarme Lacke verwendet, die neben Bindemitteln farb- und/oder effektgebende Pigmente und einen hohen Anteil organischer Lösemittelgemische enthalten.

Diese Lacke werden entweder vom Lackhersteller im gewünschten Farbton geliefert, oder der Farbton wird vor der Applikation aus einem Mischsystem mehrerer Basisfarben hergestellt. Diese Herstellung aus einem Mischsystem hat den Vorteil, daß nicht jeder Farbton einzeln hergestellt und bevorratet werden muß und daß somit Produktions-, Distributions- und Lagerhaltungskosten gesenkt werden können. In beiden Fällen ist es notwendig, daß die gelieferten Lacke eine ausreichende Lagerstabilität (mindestens 12 Monate) aufweisen. Für ein Mischsystem hat außerdem die Farbtongenauigkeit der Basisfarben eine große Bedeutung.

Während im Bereich der Serienlackierung zunehmend wasserverdünnbare Basislacke eingesetzt werden, werden im Bereich der Autoreparaturlackierung noch konventionelle, d. h. lösemittelhaltige, Basislacke eingesetzt. Diese bisher für die Reparaturlackierung verwendeten festkörperarmen Basislacke haben eine von den bisher für die Serienlackierung verwendeten wasserverdünnbaren Basislacken deutlich verschiedene Zusammensetzung. So erfolgt beispielsweise die Rheologiesteuerung bei den konventionellen Systemen zum größten Teil über die Verdunstungsgeschwindigkeit der organischen Lösemittel (Festkörperanstieg zwischen Applikationsgerät und zu lackierendem Objekt), während bei den wäßrigen Systemen die Rheologiesteuerung durch externe Verdickungsmittel oder durch entsprechende Modifikationen im Bindemittel erfolgt. Für den Übergang von konventionellen zu wasserverdünnbaren Systemen ist daher ein bloßer Austausch der verwendeten Bindemittel gegen wasserverdünnbare Bindemittel nicht ausreichend.

Aus wirtschaftlichen Gründen, zur Verbesserung der Arbeitssicherheit (Brandschutz) und zur Verringerung der Umweltbelastung beim Trocknen der Lackfilme ist man auch im Bereich der Reparaturlackierung bemüht, organische Lösemittel in den Überzugsmitteln so weit wie möglich zu reduzieren. Die mangelnde Lagerstabilität der bekannten wasserverdünnbaren Basislacke verhindert jedoch bisher den Aufbau eines oben beschriebenen Mischsystems aus derartigen wasserverdünnbaren Basislacken.

Gemäß DE-A 41 10 520 wird ein Mischsystem zur Verfügung gestellt, das die Herstellung wasserverdünbarer Überzugsmittel mit genau festgelegter Tönung aus verschiedenen Basisfarben ermöglicht. Insbesondere ermöglicht dieses Mischsystem die Herstellung wäßriger Überzugsmittel, die für die Reparaturlackierung, insbesondere von Schadstellen an Automobilkarossen, geeignet sind. Dabei wird eine hohe Farbtongenauigkeit der Basisfarben gewährleistet, was es ermöglicht, die gewünschten Farbtöne ohne aufwendige Maßnahmen beim Lackieren exakt und reproduzierbar einzustellen.

Weiterhin weisen die Mischsysteme gemäß DE-A 41 10 520 eine sehr gute Lagerstabilität (> 12 Monate, auf, und schließlich führen die unter Verwendung dieses Mischsystems hergestellten wäßrigen Überzugsmittel sowohl im Falle von Effektlacken als auch im Falle von Unifarbtönen zu Beschichtungen mit guten mechanischen Eigenschaften. Mischsysteme gemäß DE-A 41 10 520 bestehen aus:

- A) verschiedenen Basisfarben A, die weniger als 5 Gew.-% Wasser, mindestens ein farb- und/oder effektgebendes Pigment, organisches Lösemittel, mindestens ein wasserverdünbares oder wasserdispergierbares Bindemittel sowie gegebenenfalls Hilfs- und Zusatzstoffe enthalten; und
- B) mindestens einer wasserenthaltenden, pigmentfreien Komponente B.

Weiterhin von DE-A 41 10 520 umfaßt ist auch ein Verfahren zur Herstellung von wasserverdünbaren Überzugsmitteln mit genau festgelegter Tönung, bei dem verschiedene Basisfarben eines Mischsystems getrennt hergestellt und gelagert werden und erst kurz vor der Applikation des Überzugsmittels gemischt werden, dadurch gekennzeichnet, daß das erfindungsgemäße Mischsystem eingesetzt wird. Schließlich betrifft die DE-A 41 10 520 auch die Verwendung der Mischsysteme zur Herstellung von wäßrigen Überzugsmitteln für die Reparaturlackierung, insbesondere zur Herstellung von Wasserbasislacken für die Reparatur-Lackierung, insbesondere von Automobilkarossen.

Aufgabe und Lösung

In neuerer Zeit sind die Anforderungen an die Wasser- und Feuchtigkeitsbeständigkeit, insbesondere an die Schwitzwasserbeständigkeit von Autoreparaturlacken gestiegen.

Dies macht erforderlich, die Schwitzwasserbeständigkeit der Überzüge, die mit dem Mischsystem gemäß DE-A 41 10 520 erhalten werden können, weiter zu steigern.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß die Schwitzwasserbeständigkeit der Mischsysteme nach DE-A 41 10 520 deutlich gesteigert werden kann, wenn der dort beschriebenen Mischkomponente B) als Bindemittel ein Polymer zuge-

setzt wird, das erhältlich ist, indem in einer wäßrigen Dispersion eines Polyurethanharzes, das ein zahlenmittleres Molekulargewicht zwischen 1.000 und 30.000 Dalton und im statistischen Mittel 0,05 bis 1,1 polymerisierbare Doppelbindungen aufweist, ein ethylenisch ungesättigtes Monomer oder ein Gemisch aus ethylenisch ungesättigten Monomeren in Gegenwart eines wasserunlöslichen Initiators radikalisch polymerisiert wird, wobei das Gewichtsverhältnis zwischen dem Polyurethanharz und dem ethylenisch ungesättigten Monomeren bzw. Monomergemisch zwischen 1 : 10 und 10 : 1 liegt. Solche Polymere sind in DE-A 43 39 870 beschrieben.

Das erfindungsgemäße Mischsystem besteht also aus den Komponenten:

- A) verschiedenen Basisfarben A, die weniger als 5 Gew.-% Wasser, mindestens ein farb- und/oder effektgebendes Pigment, organisches Lösemittel, mindestens ein wasserverdünbares oder wasserdispergierbares Bindemittel; sowie gegebenenfalls Hilfs- und Zusatzstoffe enthalten, und
- B) mindestens einer wasserenthaltenden, pigmentfreien Komponente B, enthaltend eine wäßrige Dispersion eines acrylierten Polyurethanharzes gemäß DE-A 43 39 870.

Die Komponente A des Mischsystems

Im folgenden sollen nun die einzelnen Komponenten des erfindungsgemäßen Mischsystems näher erläutert werden. Die Komponente A des Mischsystems kann alle lacküblichen Pigmente enthalten, vorausgesetzt, daß sie nicht innerhalb kurzer Zeit (Zeitspanne zwischen dem Zusammenrühren der Komponenten A und B und der Applikation der Lacke) mit Wasser reagieren und daß sie sich nicht in Wasser lösen. Die Komponente A kann dabei Effektpigmente und/oder farbgebende Pigmente auf anorganischer oder organischer Basis enthalten. Um eine möglichst universelle Einsatzbreite zu gewährleisten und um möglichst viele Farbtöne realisieren zu können, ist es bevorzugt, ein Mischsystem auf der Basis von nur farbgebende Pigmente enthaltenden Komponenten A und nur Effektpigmente enthaltenden Komponenten A aufzubauen.

Zur Herstellung der Komponente A können alle üblicherweise bei der Formulierung von wäßrigen Überzugsmitteln eingesetzten Effektpigmente eingesetzt werden. Beispiele für geeignete Effektpigmente sind handelsübliche Aluminiumbronzene, die gemäß DE-A 36 36 183 chromatierten Aluminiumbronzene, handelsübliche Edelstahlbronzene sowie andere übliche Metallplättchen und Metallflockenpigmente. Für die Herstellung der Komponente A sind auch nicht metallische Effektpigmente, wie zum Beispiel Perlglanz- bzw. Interferenzpigmente geeignet.

Beispiele für geeignete farbgebende Pigmente auf anorganischer Basis sind Titandioxid, Eisenoxide, Ruß u.ä. Beispiele für geeignete farbgebende Pigmente auf organischer Basis sind Indanthrenblau, Cromophthalrot, Irgazinorange, Sicotransgelb, Heliogengrün u.ä.

Als Bindemittel für den Einsatz in der Komponente A sind alle wasserverdünbaren bzw. wasserdispergierbaren Bindemittel geeignet, die üblicherweise in wäßrigen Überzugsmitteln eingesetzt werden und die sich in Form organischer Lösungen darstellen lassen. Die Wasserverdünbarkeit bzw. Wasserdispergierbarkeit der Harze kann dabei auch durch Verwendung entsprechender Lösevermittler als Cosolvens bzw. Solvens eingestellt werden. Entscheidend für die Auswahl der Bindemittel ist einerseits die gute Lagerstabilität in organischer Lösung, insbesondere auch die Fähigkeit, ein Absetzen der Pigmente zu vermeiden, sowie andererseits die problemlose Einarbeitbarkeit der Basisfarbe in die Komponente B bzw. die problemlose Einarbeitbarkeit der Komponente B in die Basisfarbe. Die Einarbeitbarkeit der Basisfarbe in die Komponente B bzw. die umgekehrte Einarbeitbarkeit können zwar auch durch die Verwendung von Dispergieradditiven, wie zum Beispiel ionische oder nichtionische Tenside, gesteuert werden. Derartige Additive sollten aber in möglichst geringen Mengen eingesetzt werden, um die Wasserfestigkeit der resultierenden Beschichtungen nicht zu beeinträchtigen. Insbesondere werden als Bindemittel für die Komponente A wasserverdünbare bzw. wasserdispergierbare und in organischer Lösung darstellbare Polyurethanharze, Polyacrylatharze, Polyesterharze und Aminoplastharze sowie deren Mischungen eingesetzt.

Die als Bindemittel in den Basisfarben eingesetzten Polyurethanharze sind prinzipiell bekannt. Geeignet sind beispielsweise die in der Literatur für den Einsatz in Wasserbasislacken beschriebenen Polyurethanharze, sofern diese Polyurethanharze - in Abwandlung der in der jeweiligen Literatur beschriebenen Herstellung - in Form organischer Lösungen darstellbar sind.

Beispiele für geeignete Polyurethanharze sind die in den folgenden Schriften beschriebenen Harze:

EP-A 0 355 433, DE-A 35 45 618, DE-A 38 13 866 sowie DE-A 40 05 961.

Bezüglich näherer Einzelheiten der Herstellung der Polyurethanharze und Beispiele geeigneter Verbindungen sei daher auf diese Schriften verwiesen. Die Polyurethanharze kommen allerdings im Unterschied zu den in diesen Schriften beschriebenen Polyurethanharzen nicht als wäßrige Dispersion, sondern in einem oder mehreren organischen Lösungsmitteln gelöst zum Einsatz. Dies bedeutet, daß das Herstellverfahren der erfindungsgemäß eingesetzten Polyurethanharze gegenüber den in diesen Schriften beschriebenen Verfahren dahingehend geändert wurde, daß statt der Herstellung einer Sekundärdispersion ein Lösen der Polyurethanharze in organischen Lösemitteln erfolgt. Bezüglich der Eigenschaften der Zusammensetzung und der Herstellung solcher Polyurethanharze im einzelnen sei auf DE-A 41 10 520 verwiesen.

Die als Bindemittel für die Komponente A eingesetzten Polyacrylatharze sind ebenfalls bekannt und beispielsweise in DE-A 38 32 826 beschrieben. Geeignet sind allgemeinen wasserverdünbare bzw. wasserdispergierbare Polyacrylatharze, die sich in Form organischer Lösungen darstellen lassen.

Als Bindemittel für die Komponente A geeignet sind auch wasserverdünbare bzw. wasserdispergierbare, und in Form organischer Lösungen darstellbare Polyesterharze. Eingesetzt werden beispielsweise entsprechende handelsübliche wasserverdünbare bzw. wasserdispergierbare Polyesterharze sowie die üblicherweise in Wasserbasislacken eingesetzten Polyesterharze.

Als Bindemittel für die Komponente A sind auch wasserverdünbare bzw. wasserdispergierbare Aminoplastharze ge-

eignet. Bevorzugt werden wasserverdünnbare Melaminharze eingesetzt. Es handelt sich hierbei im allgemeinen um veretherete Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukte. Die Wasserlöslichkeit der Aminoplastharze hängt – abgesehen vom Kondensationsgrad, der möglichst gering sein soll – von der Veretherungskomponente ab, wobei nur die niedrigsten Glieder der Alkohol bzw. Ethylenglykolmonoetherreihe wasserlösliche Kondensate ergeben. Die größte Bedeutung haben die mit Methanol verethereten Melaminharze. Bei Verwendung von Lösungsvermittlern können auch butanolveretherete Melaminharze in wäßriger Phase dispergiert werden. Es besteht auch die Möglichkeit, Carboxylgruppen in das Kondensat einzufügen: Umetherungsprodukte hochveretherter Formaldehydkondensate mit Oxy-carbonsäuren sind über ihre Carboxylgruppen nach Neutralisation wasserlöslich und können in den Basisfarben enthalten sein.

Als Bindemittel können in den Basisfarben A selbstverständlich auch Mischungen der genannten Bindemittel sowie zusätzlich oder alleine andere wasserverdünnbare bzw. wasserdispersierbare Bindemittel eingesetzt werden. Bevorzugt enthalten die Basisfarben A als Bindemittel wasserverdünnbare Polyurethanharze oder wasserverdünnbare Aminoplastharze oder Mischungen aus wasserverdünnbaren Polyurethanharzen und Aminoplastharzen.

Es ist erfindungswesentlich, daß die Basisfarben A im wesentlichen wasserfrei, bevorzugt völlig wasserfrei sind. Der Wassergehalt der Basisfarben sollte weniger als 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Basisfarbe, betragen.

Als Lösemittel enthält die Basisfarbe ein oder mehrere organische Lösemittel. Beispiele für geeignete Lösemittel sind insbesondere wasserlösliche bzw. wasserverdünnbare Lösemittel, wie z. B. Alkohole, Ester, Ketone, Ketonester, Glykoletherester u.ä. Bevorzugt eingesetzt werden Alkohole und Glykolether, besonders bevorzugt Butylglykol und Butanole. Es besteht dabei die Möglichkeit, bereits bei der Herstellung der Bindemittel Lösemittel einzusetzen, die auch später als Lösemittel in der Basisfarbe verbleiben. Häufiger wird jedoch zur Herstellung der Bindemittel ein anderes Lösungsmittel eingesetzt, das nach der Herstellung der Bindemittel durch Vakuumdestillation oder Dünnschichtverdampfung schonend abdestilliert und durch ein Lösemittel ersetzt wird, das in der Bindemittellösung verbleibt, die dann in der Basisfarbe eingesetzt wird. Hörsiedende Lösemittel sollten wasserlöslich sein und verbleiben in der Polyurethanharzlösung, die in der Basisfarbe eingesetzt wird, um das Zusammenfließen der Partikel während der Filmbildung zu erleichtern. So erfolgt beispielsweise die Herstellung der Polyurethanharzlösung in einem Keton, wie z. B. Methyläthylketon oder Aceton. Nach Zugabe von Butylglykol erfolgt anschließend der Lösemittelaustausch durch destillative Entfernung des Ketons (Methyläthylketon, Aceton). Besonders bevorzugt sind als Lösemittel für die Herstellung des Polyurethanharzes solche, die nicht ausgetauscht werden müssen (kein aktiver Wasserstoff) und in der Komponente A verbleiben können wie beispielsweise Methoxypropylacetat, Ethoxyethylacetat, Ethoxyethylpropionat und N-Methylpyrrolidin. Gegebenenfalls können diese Lösemittel für die Herstellung der Polyurethanharze auch im Gemisch mit Ketonen eingesetzt werden, wobei die Ketone aber nicht in der Basisfarbe verbleiben, sondern nach Herstellung des Polyurethanharzes ausgetauscht werden. Die Komponente A kann außerdem noch übliche Hilfs- und Zusatzstoffe enthalten. Beispiele für derartige Additive sind Entschäumer, Dispergierhilfsmittel, Emulgatoren, Verlaufsmittel und andere.

Die Herstellung der Komponente A erfolgt nach dem Fachmann bekannten Methoden durch Mischen und gegebenenfalls Dispergieren der einzelnen Komponenten. So erfolgt die Einarbeitung von farbgebenden Pigmenten üblicherweise durch Anreiben (Dispergieren) der jeweiligen Pigmente mit einem oder mehreren der oben beschriebenen Bindemittel, die bevorzugt in Form ihrer Lösungen in organischen Lösemitteln eingesetzt werden. Gegebenenfalls kann zum Anreiben noch weiteres organisches Lösemittel zugesetzt werden. Das Anreiben dieser Pigmente erfolgt mit Hilfe üblicher Vorrichtungen, wie beispielsweise Perlmühlen und Sandmühlen.

Die Einarbeitung der Effektpigmente erfolgt üblicherweise durch homogenes Mischen der Effektpigmente mit einem oder mehreren Lösemitteln. Diese Mischung wird dann in eine Mischung eines oder mehrerer der oben beschriebenen Bindemittel, gegebenenfalls unter Zusatz von weiteren organischen Lösemitteln, mittels eines Rührers oder Dissolvers eingebracht. Die Bindemittel werden bevorzugt in Form ihrer Lösungen in organischen Lösemitteln eingesetzt.

Die jeweiligen Mengenverhältnisse an Pigment, Bindemittel und Lösemittel richten sich dabei, wie dem Fachmann geläufig ist, nach dem Fließverhalten der Pigmentpaste und sind damit abhängig von dem jeweils verwendeten Pigment.

Die Komponente B des Mischsystems

Einen weiteren Bestandteil des Mischsystems stellt die wasserhaltige Komponente B dar.

Als erfindungswesentlichen Bestandteil enthält die Komponente B als Bindemittel ein Polymer, das in DE-A 43 39 870 beschrieben und das erhältlich ist, indem in einer wäßrigen Dispersion eines Polyurethanharzes, das ein zahlenmittleres Molekulargewicht M_n von 1.000 bis 30.000 Dalton aufweist und im statistischen Mittel pro Molekül 0,05 bis 1,1 polymerisierbare Doppelbindungen enthält, ein ethylenisch ungesättigtes Monomer oder ein Gemisch aus ethylenisch ungesättigten Monomeren in Gegenwart eines wasserunlöslichen Initiators oder einer Mischung aus wasserunlöslichen Initiatoren radikalisch polymerisiert wird, wobei das Gewichtsverhältnis zwischen dem Polyurethanharz und dem ethylenisch ungesättigten Monomeren bzw. dem Gemisch aus ethylenisch ungesättigten Monomeren zwischen 1 : 10 und 10 : 1 liegt.

Die wäßrige Dispersion des Polyurethanharzes, in der das ethylenisch ungesättigte Monomer bzw. das Gemisch aus ethylenisch ungesättigten Monomeren in Gegenwart eines wasserunlöslichen Initiators oder einer Mischung aus wasserunlöslichen Initiatoren radikalisch polymerisiert wird, ist gemäß DE-A 43 39 870 herstellbar, indem aus

- a) einem Polyester- und/oder Polyetherpolyol mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 400 bis 5000 oder einem Gemisch aus solchen Polyester- und/oder Polyetherpolyolen und
- b) einem Polyisocyanat oder einem Gemisch aus Polyisocyanaten, gegebenenfalls zusammen mit einem Monoisocyanat oder einem Gemisch aus Monoisocyanaten und
- c) einer Verbindung, die mindestens eine gegenüber Isocyanatgruppen reaktive und mindestens eine zur Anionenbildung befähigte Gruppe im Molekül aufweist oder einem Gemisch aus solchen Verbindungen oder
- d) einer Verbindung, die mindestens eine gegenüber NCO-Gruppen reaktive Gruppe und mindestens eine Poly(oxyalkylen)gruppe im Molekül aufweist, oder einem Gemisch aus solchen Verbindungen oder

- e) einer Mischung aus den Komponenten (c) und (d) und
 f) gegebenenfalls einer Verbindung, die neben einer polymerisierbaren Doppelbindung mindestens noch eine gegenüber NCO-Gruppen reaktive Gruppe enthält oder einem Gemisch aus solchen Verbindungen und
 g) gegebenenfalls einer Hydroxyl- und/oder Aminogruppen enthaltenden organischen Verbindung mit einem Molekulargewicht von 60 bis 399 oder einem Gemisch aus solchen Verbindungen.

ein Polyurethanharz, das ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 1.000 bis 30.000, vorzugsweise 1500 bis 20.000 aufweist und im statistischen Mittel 0,05 bis 1,1, vorzugsweise 0,2 bis 0,9 polymerisierbare Doppelbindungen enthält, hergestellt und in Wasser dispergiert wird. Das Polyurethanharz kann sowohl in Substanz als auch in organischen Lösemitteln hergestellt werden.

Das Polyurethanharz kann durch gleichzeitige Umsetzung aller Ausgangsverbindungen hergestellt werden. In vielen Fällen ist es jedoch zweckmäßig, das Polyurethanharz stufenweise herzustellen. So ist es zum Beispiel möglich, aus den Komponenten (a) und (b) ein isocyanatgruppenhaltiges Präpolymer herzustellen; das dann mit der Komponente (c) oder (d) oder (e) weiter umgesetzt wird. Weiter ist es möglich, aus den Komponenten (a) und (b) und (c) oder (d) oder (e) und gegebenenfalls (f), ein isocyanatgruppenhaltiges Präpolymer herzustellen, das dann mit der Komponente (g) zu einem höhermolekularen Polyurethanharz umgesetzt werden kann. Die Umsetzung mit der Komponente (g) kann in Substanz oder - wie beispielsweise in der EP-A 0 297 576 beschrieben - in Wasser durchgeführt werden. In den Fällen, in denen als Komponente (f) eine Verbindung eingesetzt wird, die nur eine gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppe enthält, kann in einer ersten Stufe aus (b) und (f) ein isocyanatgruppenhaltiges Vorprodukt hergestellt werden, das anschließend mit den weiteren Komponenten weiter umgesetzt werden kann. Die Umsetzung der Komponenten (a) bis (g) kann auch in Gegenwart von Katalysatoren, wie z. B. Dibutylzinndilaurat, Dibutylzinmaleat und tertiären Aminen durchgeführt werden.

Die einzusetzenden Mengen an Komponente (a), (b), (c), (d), (e), (f) und (g) ergeben sich aus dem anzustrebenden zahlenmittleren Molekulargewicht und der anzustrebenden Säurezahl. Die polymerisierbaren Doppelbindungen können durch Einsatz von polymerisierbare Doppelbindungen aufweisende Komponenten (a und/oder polymerisierbare Doppelbindungen aufweisende Komponenten (b) und/oder die Komponente (f) in die Polyurethanmoleküle eingeführt werden. Es ist bevorzugt, die polymerisierbaren Doppelbindungen über die Komponente (f) einzuführen. Außerdem ist es bevorzugt, Acrylat-, Methacrylat- oder Aylethergruppen als polymerisierbare Doppelbindungen enthaltende Gruppen in die Polyurethanharzmoleküle einzuführen.

Als Komponente (a) können gesättigte und ungesättigte Polyester- und/oder Polyetherpolyole, insbesondere Polyester- und/oder Polycetherdiole mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 400 bis 5000 eingesetzt werden. Zu den Komponenten (a) in einzelnen sei auf DE-A 43 39 870 verwiesen.

Als Komponente (b) können aliphatische und/oder cycloaliphatische und/oder aromatische Polyisocyanate eingesetzt werden. Als Beispiele für aromatische Polyisocyanate werden Phenylendiisocyanat, Toluylendiisocyanat, Xylylendiisocyanat, Biphenylendiisocyanat, Naphtylendiisocyanat und Diphenylmethandiisocyanat genannt. Aufgrund ihrer guten Beständigkeit gegenüber ultraviolettem Licht ergeben (cyclo)aliphatische Polyisocyanate Produkte mit geringer Vergilbungsneigung. Zu den Komponenten (b) in einzelnen sei auf DE-A 43 39 870 verwiesen.

Um das in Rede stehende Polyurethanharz in Wasser stabil dispergieren zu können, muß es hydrophile Gruppen enthalten. Diese hydrophilen Gruppen werden durch die Komponente (c) oder die Komponente (d) oder die Komponente (e) in das Polyurethanharz eingeführt. Die zur Anionenbildung befähigten Gruppen der Komponente (c) werden vor oder während der Dispergierung des Polyurethanharzes in Wasser mit einer Base, vorzugsweise einem tertiären Amin, wie z. B. Dimethylethanolamin, Triethylamin, Tripropylamin und Tributylamin neutralisiert, so daß das Polyurethanharz nach der Neutralisation anionische Gruppen enthält. In dem Falle, in dem ausschließlich die Komponente (c) als hydrophile Gruppen liefernde Komponente eingesetzt wird, wird die Komponente (c) in einer solchen Menge eingesetzt, daß das Polyurethanharz eine Säurezahl von 15 bis 80 mg KOH/g, vorzugsweise 20 bis 60 mg KOH/g, aufweist. In dem Falle, in dem ausschließlich die Komponente (d) als hydrophile Gruppen liefernde Komponente eingesetzt wird, wird die Komponente (d) in einer solchen Menge eingesetzt, daß das Polyurethanharz 5 bis 40, vorzugsweise 10 bis 30 Gew.-% Oxyalkylengruppen enthält, wobei eventuell durch die Komponente (a) eingeführte Oxyalkylengruppen mit einzurechnen sind. In dem Falle, in dem die Komponente (e) als hydrophile Gruppe liefernde Komponente eingesetzt wird, liegen die einzusetzenden Mengen an Komponente (c) und (d) entsprechend dem Mischungsverhältnis zwischen den oben angegebenen Werten für die Fälle, in denen die Komponente (c) bzw. (d) als alleiniger Lieferant für hydrophile Gruppen eingesetzt werden. Im übrigen kann der Fachmann die Mengen an einzusetzender Komponente (c), (d) oder (e) problemlos durch einfache Routineversuche ermitteln. Er muß lediglich mittels einfacher Reihenversuche prüfen, wie hoch der Anteil an hydrophilen Gruppen mindestens sein muß, um eine stabile wäßrige Polyurethanharzdispersion zu erhalten. Er kann selbstverständlich auch noch allgemein übliche Dispergierhilfsmittel, wie z. B. Emulgatoren mitverwenden, um die Polyurethanharzdispersionen zu stabilisieren. Die Mitverwendung von Dispergierhilfsmitteln ist jedoch nicht bevorzugt, weil dadurch im allgemeinen die Feuchtigkeitsempfindlichkeit der erhaltenen Lackierungen erhöht wird.

Als Komponente (c) werden vorzugsweise Verbindungen eingesetzt, die zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppen im Molekül enthalten. Geeignete gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppen sind insbesondere Hydroxylgruppen, sowie primäre und/oder sekundäre Aminogruppen. Geeignete zur Anionenbildung befähigte Gruppen sind Carboxyl-, Sulfonsäure- und/oder Phosphonsäuregruppen, wobei Carboxylgruppen bevorzugt sind. Zu den Komponenten (c) in einzelnen sei auf DE-A 43 39 870 verwiesen.

Mit Hilfe der Komponente (d) können Poly(oxyalkylen)gruppen als nichtionische stabilisierende Gruppen in die Polyurethanmoleküle eingeführt werden. Als Komponente (d) können beispielsweise eingesetzt werden: Alkoxyalkohole mit der allgemeinen Formel $R'O-(CH_2-CHR''-O)_n-H$ in der R' für einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, R'' für ein Wasserstoffatom oder einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und n für eine Zahl zwischen 20 und 75 siehe.

Die Komponente (f) dient zur Einführung von polymerisierbaren Doppelbindungen in die Polyurethanharzmoleküle.

Es ist bevorzugt, als Komponente (f) eine Verbindung einzusetzen, die mindestens eine gegenüber NCO-Gruppen reaktive Gruppe und eine polymerisierbare Doppelbindung enthält. Besonders bevorzugt werden als Komponente (f) Verbindungen eingesetzt, die neben einer polymerisierbaren Doppelbindung noch zwei gegenüber NCO-Gruppen reaktive Gruppen enthalten. Als Beispiele für gegenüber NCO-Gruppen reaktive Gruppen werden -OH, > NH und NH₂-Gruppen genannt, wobei -OH, > NH und NH₂-Gruppen bevorzugt sind. Als Beispiele für Verbindungen, die als Komponente (f) eingesetzt werden können, werden genannt: Hydroxy(meth)acrylate, insbesondere Hydroxyalkyl(meth)acrylate wie Hydroxyethyl-, Hydroxypropyl-, Hydroxybutyl- oder Hydroxyhexyl(meth)acrylat und 2,3-Dihydroxypropyl(meth)acrylat, 2,3-Dihydroxypropylmonoallylether, 2,3-Dihydroxypropansäureallylester, Glycerinmono(meth)acrylat, Glycerinmonoallylether, Pentaerythritmono(meth)acrylat, Pentaerythritdi(meth)acrylat, Pentaerythrittri(meth)acrylat, Pentaerythrittetra(meth)acrylat, Trimethylolpropanmonoallylether, Trimethylolpropanmono(meth)acrylat und Trimethylolpropanmono(meth)acrylat. Als Komponente (f) wird vorzugsweise Trimethylolpropanmonoallylether, Glycerinmono(meth)acrylat, Pentaerythritdi(meth)acrylat, Pentaerythrittri(meth)acrylat, Pentaerythrittetra(meth)acrylat, Glycerinmonoallylether und Trimethylolpropanmono(meth)acrylat eingesetzt. Als Komponente (f) werden besonders bevorzugt Trimethylolpropanmonoallylether, Glycerinmonoallylether und 2,3-Dihydroxypropansäureallylester eingesetzt. Es ist bevorzugt, die (f) Komponenten, die mindestens zwei gegenüber NCO-Gruppen reaktive Gruppen enthalten, kettenständig (nicht endständig) in die Polyurethanmoleküle einzubauen.

Als Komponente (g) können beispielsweise Polyole mit Molekulargewichten zwischen 60 und 399, wie beispielsweise Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,2-Butylenglykol, 1,6-Hexandiol, Trimethylolpropan, Ricinusöl oder hydriertes Ricinusöl, Di-trimethylolpropanether, Pentaerythrit, 1,2-Cyclohexandiol, 1,4-Cyclohexandimethanol, Bisphenol A, Bisphenol F, Neopentylglykol, Hydroxydivalinsäure, Neopentylglykolester, hydroxyethyliertes oder hydroxypropyliertes Bisphenol A, hydriertes Bisphenol A und deren Mischungen eingesetzt werden. Die Polyole werden im allgemeinen in Mengen von bis zu 30 Gewichtsprozent, vorzugsweise 2 bis 20 Gewichtsprozent, bezogen auf die eingesetzte Menge an Komponente (a) und (g) eingesetzt.

Als Komponente (g) können auch Di- und/oder Polyamine mit primären und/oder sekundären Aminogruppen eingesetzt werden. Polyamine sind im wesentlichen Alkylen-Polyamine mit Molekulargewichten zwischen 60 und 399. Sie können Substituenten tragen, die keine mit Isocyanat-Gruppen reaktionsfähige Wasserstoffatome haben. Beispiele sind Polyamine mit linearer oder verzweigter aliphatischer, cycloaliphatischer oder aromatischer Struktur und wenigstens zwei primären Aminogruppen. Als Diamine sind zu nennen Hydrazin, Ethylendiamin, Propylendiamin, 1,4-Butylendiamin, Piperazin, 1,4-Cyclohexyldimethylamin, Hexamethyldiamin-1,6, Trimethylhexamethyldiamin, Menthylendiamin, Isophorondiamin, 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan und Aminoethyl ethanolamin. Bevorzugte Diamine sind Hydrazin, Alkyl- oder Cycloalkyldiamine wie Propylendiamine und 1-Amino-3-aminomethyl-3,5-trimethylcyclohexan. Es können auch Polyamine als Komponente (g) eingesetzt werden, die mehr als zwei Aminogruppen im Molekül enthalten. In diesen Fällen ist jedoch z. B. durch Mitverwendung von Monoaminen darauf zu achten, daß keine vernetzten Polyurethanharze erhalten werden. Solche brauchbaren Polyamine sind Diethylentriamin, Triethyltetramin, Dipropylentriamin und Dibutylentriamin. Als Beispiel für ein Monoamin wird Ethylhexylamin genannt.

Das in der erfindungsgemäßen Komponente B enthaltene Bindemittel ist erhältlich, indem in der oben beschriebenen wäßrigen Polyurethanharzdispersion ein ethylenisch ungesättigtes Monomer oder ein Gemisch aus ethylenisch ungesättigten Monomeren in Gegenwart eines wasserunlöslichen Initiators oder einer Mischung aus wasserunlöslichen Initiatorradikalisch polymerisiert wird, wobei das Gewichtsverhältnis zwischen dem Polyurethanharz und dem ethylenisch ungesättigten Monomer bzw. dem Gemisch aus ethylenisch ungesättigten Monomeren zwischen 1 : 10 und 10 : 1, vorzugsweise zwischen 1 : 2 und 2 : 1 liegt.

Als ethylenisch ungesättigte Monomeren können eingesetzt werden:

- i) aliphatische oder cycloaliphatische Ester der Acrylsäure oder Methacrylsäure, die weder Hydroxyl- noch Carboxylgruppen enthalten oder ein Gemisch aus solchen Estern und
- ii) mindestens eine Hydroxylgruppe im Molekül tragende ethylenisch ungesättigte Monomere oder ein Gemisch aus solchen Monomeren und
- iii) mindestens eine Carboxylgruppe im Molekül tragende ethylenisch ungesättigte Monomere oder ein Gemisch aus solchen Monomeren und
- iv) weitere von (i), (ii) und (iii) verschiedene ethylenisch ungesättigte Monomere oder ein Gemisch aus solchen Monomeren und
- v) polyungesättigte Monomere, insbesondere ethylenisch polyungesättigte Monomere

sowie Mischungen aus den Komponenten (i), (ii), (iii), (iv) und (v).
 Als ethylenisch ungesättigte Monomere werden vorzugsweise Mischungen eingesetzt, die aus 40 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 60 bis 90 Gew.-% der Komponente (i), 0 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 25 Gew.-% der Komponente (ii), 0 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 5 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 0 Gew.-% der Komponente (iii) und 0 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 30 Gew.-% der Komponente (iv) sowie 0 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0 Gew.-% der Komponente (v), wobei die Summe der Gewichtsanteile von (i), (ii), (iii), (iv) und (v) stets 100 Gew.-% ergibt.

Als Komponente (i) können z. B. eingesetzt werden: Cyclohexylacrylat, Cyclohexylmethacrylat, Alkylacrylate und Alkylmethacrylate mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, wie z. B. Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl-, Hexyl-, Ethylhexyl-, Stearyl- und Läurylacrylat und -methacrylat oder Gemische aus diesen Monomeren.

Als Komponente (ii) können z. B. eingesetzt werden: Hydroxyalkylester der Acrylsäure, Methacrylsäure oder einer anderen α,β -ethylenisch ungesättigten Carbonsäure. Diese Ester können sich von einem Alkylenglykol ableiten, das mit der Säure verestert ist, oder sie können durch Umsetzung der Säure mit einem Alkylenoxid erhalten werden. Als Komponente (ii) werden vorzugsweise Hydroxyalkylester der Acrylsäure und Methacrylsäure, in denen die Hydroxyalkylgruppe bis zu 6 Kohlenstoffatome enthält, oder Mischungen aus diesen Hydroxyalkylestern eingesetzt. Beispiele hierzu können der DE-A 43 39 870 entnommen werden. Als Komponente (iii) werden vorzugsweise Acrylsäure und/oder Me-

thacrylsäure eingesetzt. Es können aber auch andere ethylenisch ungesättigte Säuren mit bis zu 6 Kohlenstoffatomen im Molekül eingesetzt werden. Als Beispiele für solche Säuren werden Ethacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumar-säure und Itaconsäure genannt. Als Komponente (iv) können z. B. eingesetzt werden: vinylaromatische Kohlenwasser-stoffe, wie Styrol, α -Alkylstyrol und Vinyltoluol, Acryl- und Methacrylamid und Acryl- und Methacrylnitril oder Gemi-sche aus diesen Monomeren.

Als Komponenten (v) können Verbindungen eingesetzt werden, die mindestens zwei radikalisch polymerisierbare Doppelbindungen im Molekül enthalten. Als Beispiele werden genannt: Divinylbenzol, p-Methyldivinylbenzol, α -No-nyldivinylbenzol, Ethandioldi(meth)acrylat, 1,4-Butandioldi(meth)acrylat, 1,6-Hexandioldi(meth)acrylat, Trimethylol-propantri(meth)acrylat, Pentaerythridi(meth)acrylat, Allylmethacrylat, Diallylphthalat, Butandioldivinylether, Diviny-lethylenharnstoff, Divinylpropylenharnstoff, Maleinsäurediallylester, usw. Als wasserunlösliche Initiatoren können bei-spielsweise wasserunlösliche Azoverbindungen und wasserunlösliche Peroxyverbindungen eingesetzt werden. Als Bei-spiele für wasserunlösliche Azoverbindungen werden 2,2-Azo-bis-(isobutyronitril), 2,2'-Azo-bis-(isovaleronitril), 1,1'-Azo-bis-(cyclohexanecarbonitril) und 2,2'-Azo-bis-(2,4-dimethylvaleronitril) genannt. Als Beispiele für wasserun-lösliche Peroxyverbindungen werden t-Amylperoxyethylhexanoat, t-Butylperoxyethylhexanoat, Diäurylperoxid, Di-benzoylperoxid und 1,1-Dimethyl-3-hydroxybutyl-(1)-peroxyethylhexanoat genannt.

Es können selbstverständlich auch Polymerisationsregler zugesetzt werden.

Die Polymerisation des ethylenisch ungesättigten Monomers bzw. der Mischung aus ethylenisch ungesättigten Mono-meren kann durchgeführt werden, indem das ethylenisch ungesättigte Monomer bzw. die Mischung aus ethylenisch un-gesättigten Monomeren der wäßrigen Polyurethanharzdispersion langsam zugesetzt werden. Dabei ist es möglich, so-wohl die gesamte Menge der Monomeren auf einmal zuzugeben als auch nur einen Teil vorzulegen und den Rest im Ver-lauf der Reaktion nachzudosieren. Die zu polymerisierenden Monomere können jedoch auch mit Hilfe eines Teils der Polyurethanharzdispersion und Wasser in eine Präemulsion gebracht werden, die dann langsam der Vorlage zugesetzt wird. Die Zulaufzeit der zu polymerisierenden Monomere beträgt im allgemeinen 2 bis 8, vorzugsweise etwa 3 bis 4 Stunden.

Die wasserunlöslichen Initiatoren können der Vorlage zugesetzt werden oder zusammen mit den Monomeren zuge-tropft werden. Sie können auch anteilsweise der Vorlage zugegeben werden, die einen Teil der Monomeren enthält. Der Rest an Initiator wird dann mit den restlichen Monomeren zudosiert. Die Reaktionstemperatur ergibt sich aus der Zer-fallsgeschwindigkeit des Initiators bzw. Initiatorgemisches und kann gegebenenfalls durch geeignete organische Redox-systeme herabgesetzt werden. Die Polymerisation des ethylenisch ungesättigten Monomers bzw. der Mischung aus ethy-lenisch ungesättigten Monomeren erfolgt im allgemeinen bei einer Temperatur von 30 bis 100°C, insbesondere bei einer Temperatur von 60 bis 95°C. Wenn bei Überdruck gearbeitet wird, können die Reaktionstemperaturen über 100°C an-steigen.

Das ethylenisch ungesättigte Monomer bzw. das Gemisch aus ethylenisch ungesättigten Monomeren ist so auszuwäh-len, daß die auf die oben beschriebene Art und Weise erhaltenen Bindemittelpolymeren eine Hydroxylzahl von 0 bis 100 mg KOH/g, vorzugsweise 0 bis 80 mg KOH/g und eine Säurezahl von 10 bis 40 mg KOH/g, vorzugsweise 15 bis 30 mg KOH/g aufweisen.

Bevorzugt enthält die Komponente B mindestens ein rheologiesteuernendes Additiv. Gegebenenfalls kann die Kompo-nente B noch weitere Hilfs- und Zusatzstoffe, ein oder mehrere wasserverdünnbare bzw. wasserdispergierbare Bindemit-tel und organische Lösemittel enthalten.

Als rheologiesteuernendes Additiv kommen Schichtsilikate, vernetzte polymere Mikroteilchen, wie sie beispielsweise in der EP-A 0 038 127 offenbart sind, und andere übliche rheologische Additive sowie deren Mischungen zum Einsatz. Bes-onders bevorzugt als Verdicker sind mit Schutzkolloiden modifizierte Schichtsilikate, wie sie beispielsweise in DE-A-37 07 388 beschrieben sind, und synthetische Polymere mit ionischen und/oder assoziativ wirkenden Gruppen, wie Polyvinylalkohol, Poly(meth)acrylamid, Poly(meth)acrylsäure, Polyvinylpyrrolidon, Styrol-Maleinsäureanhydrid-oder Ethylen-Maleinsäureanhydrid-Copolymere und ihre Derivate oder auch hydrophob modifizierte ethoxylierte Uret-hane oder Polyacrylate. Ganz besonders bevorzugt werden als Verdicker carboxylgruppenhaltige Polyacrylat-Copoly-mere mit einer Säurezahl von 60 bis 780 mg KOH/g, bevorzugt 200 bis 500 mg KOH/g bzw. deren Mischungen mit den oben beschriebenen modifizierten Schichtsilikaten eingesetzt.

Als weitere Bindemittelbestandteile in der Komponente B geeignet sind die bereits bei der Beschreibung der Kompo-nente A aufgeführten wasserverdünnbaren bzw. wasserdispergierbaren Polyurethan-, Polyacrylat-, Polyester- und Ami-noplastharze, so daß hier nur auf die vorgehende Beschreibung verwiesen wird. Im Unterschied zum Einsatz dieser Harze in der Komponente A können diese Bindemittel beim Einsatz in der Komponente B nicht nur als organische Lö-sung sondern auch bevorzugt in einer wasserenthaltenden Form eingesetzt werden. Diese Überführung der Harze in die wäßrige Phase erfolgt beispielsweise durch Neutralisation der Trägergruppen (zur Anionen- oder Kationenbildung fä-hige Gruppen, wie zum Beispiel Carboxylgruppen) und anschließendes Verdünnen mit Wasser, gegebenenfalls unter vorheriger teilweiser Entfernung des bei der Herstellung des Harzes eingesetzten organischen Lösemittels oder durch di-rekten Aufbau des Harzes in Gegenwart von Wasser. Wegen weiterer Einzelheiten sei auf die Literatur verwiesen, in de-nen die Herstellung der Harze beschrieben ist (vgl. z. B. DE-A 32 10 051, DE-A 26 24 442, DE-A 37 39 332, US-PS 4.719.132, EP-A 0 089 497, US-PS 4.558.090, US-PS 4.489.135, EP-A 0 038 127, DE-A 36 28 124, EP-A 0 158 099, DE-A 29 26 584, EP-A 0 195 931 und DE-A 33 21 180).

Ferner sind als weitere Bindemittelbestandteile für die Komponente B auch wasserverdünnbare bzw. wasserdisper-gierbare Polyurethanharze geeignet, die sich nicht in Form organischer Lösungen darstellen lassen. Dabei handelt es sich insbesondere um Polyurethanharze, bei denen das NCO-gruppenhaltige Präpolymer mit einem Polyamin als Modifizie-rungsmittel umgesetzt wurde. Zur weiteren Beschreibung solcher Polyurethanharze sei auf DE-A 41 10 520 verwiesen.

Ferner sind als weitere wasserverdünnbare bzw. wasserdispergierbare Bindemittelbestandteile für die Komponente B auch die in der DE-A 38 41 540 beschriebenen wasserverdünnbaren Emulsionspolymere geeignet. Diese Emulsionspo-lymere sind näher in DE-A 41 10 520 beschrieben. Die Komponente B kann außerdem gegebenenfalls noch ein oder mehrere organische Lösemittel sowie gegebenenfalls noch weitere übliche Hilfs- und Zusatzstoffe enthalten. Beispiele

für geeignete organische Lösemittel sind die bereits bei der Beschreibung der Komponente A aufgeführten Lösemittel. Der Gehalt an organischem Lösemittel beträgt üblicherweise 0 bis 3 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente B. Beispiele für geeignete Hilfs- und Zusatzstoffe sind ebenfalls die bei der Beschreibung der Komponente A genannten Additive. Die Einsatzmenge dieser Additive beträgt üblicherweise 0 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente B.

Das Mischsystem

Das erfindungsgemäße Mischsystem besteht aus verschiedenen pigmenthaltigen Basisfarben (Komponente A) und mindestens einer wasserenthaltenden Komponente B. Je nach gewünschtem Farbton des wäßrigen Überzugsmittels werden dann zur Herstellung des wäßrigen Überzugsmittels eine oder mehrere Basisfarben des Mischsystems mit mindestens einer wasserenthaltenden Komponente B direkt vor der Applikation des wäßrigen Überzugsmittels gemischt. Typische Mischsysteme bestehen aus 15 bis 60, bevorzugt 20 bis 40, verschiedenen Basisfarben und aus 1 bis 5, bevorzugt 1 bis 3, verschiedenen Komponenten B.

Bezüglich der Beschreibung üblicher Mischmaschinen für die Bevorratung und Lagerung der Basisfarben und Mischungen wird nur auf die Literatur verwiesen, wie z. B. das Glasurit-Handbuch, 11. Auflage, Kurt R. Vincentz-Verlag, Hannover 1984, Seiten 544 bis 547.

Bevorzugte erfindungsgemäße Mischsysteme werden erhalten, wenn als Komponente A Basisfarben eingesetzt werden, die

- Aa) 0,5 bis 70 Gew.-% mindestens eines Effektpigments und/oder mindestens eines farbgebenden Pigments,
- Ab) 10 bis 80 Gew.-% mindestens eines wasserverdünnbaren oder wasserdispergierbaren Bindemittels und
- Ac) mindestens ein organisches Lösemittel enthalten, wobei die Summe der Gewichtsanteile der Komponenten Aa bis Ac jeweils 100 Gew.-% beträgt.

Außerdem können die Basisfarben noch 0 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente A, übliche Hilfs- und Zusatzstoffe enthalten. Besonders bevorzugt wird das Mischsystem aus Basisfarben, die nur Effektpigmente enthalten und Basisfarben, die nur farbgebende Pigmente enthalten, aufgebaut.

Besonders bevorzugte Basisfarben (Komponente A) auf der Basis von Effektpigmenten enthalten

- Aa) 0,5 bis 50 Gew.-% mindestens eines Effektpigments,
- Ab) 20 bis 80 Gew.-% mindestens eines wasserverdünnbaren oder wasserdispergierbaren Bindemittels und
- Ac) mindestens ein organisches Lösemittel, wobei die Summe der Gewichtsanteile der Komponenten Aa bis Ac jeweils 100 Gew.-% beträgt.

Besonders bevorzugte Basisfarben (Komponente A) auf der Basis anorganischer farbgebender Pigmente enthalten

- Aa) 1 bis 70 Gew.-% mindestens eines anorganischen farbgebenden Pigments,
- Ab) 10 bis 80 Gew.-% mindestens eines wasserverdünnbaren oder wasserdispergierbaren Bindemittels und
- Ac) mindestens ein organisches Lösemittel, wobei die Summe der Gewichtsanteile der Komponenten Aa bis Ac jeweils 100 Gew.-% beträgt.

Besonders bevorzugte Basisfarben (Komponente A) auf der Basis organischer farbgebender Pigmente enthalten

- Aa) 1 bis 30 Gew.-% mindestens eines organischen farbgebenden Pigments,
- Ab) 10 bis 80 Gew.-% mindestens eines wasserverdünnbaren oder wasserdispergierbaren Bindemittels und
- Ac) mindestens ein organisches Lösemittel, wobei die Summe der Gewichtsanteile der Komponenten Aa bis Ac jeweils 100 Gew.-% beträgt.

Selbstverständlich können auch Basisfarben als Komponente A eingesetzt werden, die eine Kombination aus mindestens einem organischen farbgebenden und mindestens einem anorganischen farbgebenden Pigment enthalten. Als Komponente B werden bevorzugt Mischungen eingesetzt, die

- Ba) 60 bis 98 Gew.-%, bevorzugt 70 bis 95 Gew.-%, Wasser,
- Bb) 0 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-%, mindestens eines rheologiesteuernenden Additives, wobei diese Menge auf das Gewicht des reinen Additivs ohne Lösemittelanteil bezogen ist und
- Bc) 2 bis 39,9 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 29,9 Gew.-% des Bindemittel-Polymers gemäß DE-A 43 39 870 sowie gegebenenfalls weitere wasserverdünnbare oder wasserdispergierbare Bindemittel

enthalten, wobei die Summe der Gewichtsanteile der Komponenten Ba bis Bc jeweils 100 Gew.-% beträgt.

Die verschiedenen Basisfarben A werden zur Herstellung der wäßrigen Überzugsmittel in einem solchen Verhältnis gemischt, daß der gewünschte Farbton resultiert. Das Mischungsverhältnis der Komponente A mit der oder den verschiedenen Komponenten B wird durch die Forderung bestimmt, daß das resultierende Überzugsmittel unabhängig vom Farbton die gewünschte Viskosität, den gewünschten Festkörpergehalt und den gewünschten Gehalt an organischen Lösemitteln usw. aufweist.

Der Festkörpergehalt (Menge an eingesetztem festen Bindemittel plus Menge an eingesetztem Pigment) sowie der Gehalt an organischem Lösemittel u. a. variiert mit dem Verwendungszweck der wäßrigen Überzugsmittel.

Im Bereich der Autoreparaturlacke liegt der Festkörpergehalt für Metalllacke bevorzugt bei 7 bis 30 Gew.-% und für

unifarbige Lacke bevorzugt bei 10 bis 45 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der wäßrigen Überzugsmittel.

Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Mischsystems ist ein Mischsystem, bei dem alle Basisfarben das gleiche bzw. im Falle einer Bindemittelmischung die gleichen Bindemittel enthalten. Besonders bevorzugt weisen alle Basisfarben des Mischsystems das gleiche Verhältnis der Menge an eingesetztem festen Bindemittel (d. h. ohne Lösemittel) zu der Menge an eingesetztem organischen Lösemittel auf.

Dies gewährleistet, daß – unabhängig vom gewünschten Farbton und somit unabhängig vom Mischungsverhältnis der verschiedenen Basisfarben – die resultierende Mischung der verschiedenen Basisfarben stets das gleiche Bindemittel: Lösemittel-Verhältnis hat und damit unabhängig vom Farbton ein etwa gleichbleibendes Abdunstverhalten (Trocknung) sowie eine ähnliche Rheologie zeigt. Dieses konstante Bindemittel: Lösemittel-Verhältnis in allen Basisfarben gewährleistet außerdem, daß auch gegebenenfalls das Verhältnis Bindemittel (gelöst): Bindemittel (dispergiert) im fertigen wäßrigen Lack konstant ist. Der Einsatz von verschiedenen Basisfarben mit jeweils identischem Bindemittel: Lösungsmittel-Verhältnis weist den praktischen Vorteil auf, daß unabhängig vom jeweils gewünschten Farbton konstante Filmeigenschaften erzielt werden.

Die unter Verwendung des erfindungsgemäßen Mischsystems hergestellten wäßrigen Überzugsmittel können auf die verschiedensten Substrate, wie z. B. Metall, Holz, Kunststoff oder Papier, aufgebracht werden. Insbesondere eignen sich die mittels des erfindungsgemäßen Mischsystems hergestellten wäßrigen Überzugsmittel für die Reparaturlackierung von Schadstellen, insbesondere für die Autoreparaturlackierung. Die Überzugsmittel werden in diesem Fall direkt nach ihrer Herstellung durch Mischen der Komponenten A und B auf die entsprechend vorbereitete Schadstelle (z. B. durch Spachteln und Füllen) mittels üblicher Methoden, insbesondere Spritzen, aufgebracht. Bevorzugt werden die unter Verwendung des erfindungsgemäßen Mischsystems hergestellten wäßrigen Überzugsmittel zur Erzeugung einer Basisschicht eingesetzt.

Nach Anrocknung der so hergestellten Basisschicht bei Raumtemperatur oder durch forcierte Trocknung (z. B. 10 Minuten bei 60°C, 80°C oder IR-Trocknung) wird eine geeignete transparente Deckbeschichtungszusammensetzung aufgebracht. Als Decklack geeignet sind sowohl organisch gelöste als auch wäßrige 1- oder 2-Komponenten-Klarlacke. Sowie Pulverklarlacke. Häufig eingesetzt werden 2-Komponenten-Klarlacke auf Basis eines hydroxylgruppenhaltigen Acrylatcopolymerisates und eines Polyisocyanats. Derartige Klarlacke sind beispielsweise in den Patentanmeldungen DE-A 34 12 534, DE-A 36 09 519, DE-A 37 31 652 und DE-A 38 23 005 beschrieben. Geeignete 1-Komponenten-Klarlacke, beispielsweise auf Basis eines hydroxylgruppenhaltigen Bindemittels und eines Aminoharzhärters sind ebenfalls bekannt und beispielsweise im Kiste, Lehrbuch der Lacke und Beschichtungen, Band IV, Verlag W. A. Colomb in der H. Heeremann GmbH, Berlin-Oberschwandorf 1976 beschrieben. Selbstverständlich sind aber auch alle anderen, hier nicht explizit genannten Klarlacke geeignet. Nach einer gegebenenfalls erforderlichen Abluftzeit von etwa 5 Minuten wird dann die Basisschicht zusammen mit der Deckschicht getrocknet. Bei Verwendung von 2-Komponenten-Klarlacken erfolgt die Trocknung im allgemeinen bei Temperaturen von unter 100°C, bevorzugt von unter 80°C. Die Trockenfilmschichtdicken der Basisschicht liegen im allgemeinen zwischen 5 und 25 µm, die der Deckschicht im allgemeinen zwischen 30 und 70 µm.

Bei Verwendung von 1-Komponenten-Klarlacken wird die Basisschicht zusammen mit der Deckschicht bei erhöhten Temperaturen, z. B. ca. 120°C, getrocknet. Die Trockenfilmschichtdicken der Deckschicht liegen hier im allgemeinen zwischen 30 und 50 µm.

Im folgenden wird die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert. Alle Angaben über Teile und Prozenzie stellen dabei Gewichtsangaben dar, falls nicht ausdrücklich etwas anderes vermerkt ist.

Beispiele

1. Herstellung des Bindemittels für die Komponente A

In einem geeigneten Reaktionsgefäß mit Rührer, Rückflußkühler und Zulaufgefäß werden unter Schutzgas 686,3 g eines Polyesters mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 1400 auf Basis einer handelsüblichen ungesättigten Dimerfettsäure (mit einer Jodzahl von 10 mg J₂/g, einem Monomeregehalt von maximal 0,1%, einem Trimergehalt von maximal 2%, einer Säurezahl von 195 bis 200 mg KOH/g und einer Verseifungszahl von 197 bis 202 mg KOH/g), Isophthalsäure und Hexandiol vorgelegt und nacheinander mit 10,8 g Hexandiol, 55,9 g Dimethylolpropionsäure, 344,9 g Methyläthylketon und 303,6 g 4,4-Di-(isocyanatocyclohexyl)methan versetzt. Diese Mischung wird so lange unter Rückfluß gehalten, bis der Isocyanatgehalt auf 1,0% abgesunken ist. Anschließend werden dem Gemisch 26,7 g Trimethylolpropan zugegeben und bis zu einer Viskosität von 12 dPas (bei einer Anlösung von 1:1 = Harzlösung/N-Methylpyrrolidon) unter Rückfluß gehalten. Dann werden 1378,7 g Butylglykol zugegeben. Nach einer Vakuumdestillation, in der das Methyläthylketon entfernt wird, wird die Harzlösung mit 32,7 g Dimethylethanolamin neutralisiert. Der Feststoffgehalt der resultierenden Harzlösung beträgt 44%.

Die erhaltene Masse wird unter intensivem Rühren mit Butylglykol auf einen Festkörper von 41 Gew.-% verdünnt.

2. Herstellung des erfindungsgemäßen Bindemittels für die Komponente B

In einem Reaktionsgefäß mit Rührer, Innenthermometer, Rückflußkühler und elektrischer Heizung werden 178,5 g eines linearen Polyesters (aufgebaut aus dimerisierter Fettsäure (Pripol® 1013), Isophthalsäure und Hexandiol-1,6) mit einer Hydroxylzahl von 80 und einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 1400 nach Zusatz von 20,8 g Dimethylolpropionsäure und 7,4 g Trimethylolpropanmonoallylether in 44,6 g N-Methylpyrrolidon und 80,9 g Methyläthylketon gelöst. Danach werden bei 45°C 90,7 g Isophorondiisocyanat zugegeben. Nach Abklingen der exothermen Reaktion wird langsam auf 80°C erwärmt. Es wird bei dieser Temperatur gehalten, bis der NCO-Gehalt 1,8% beträgt. Dann werden nach Abkühlen auf 50°C schnell hintereinander 14,9 g Triethylamin und 535,3 g deionisiertes Wasser zugegeben.

Nach 15 Minuten wird dem gut dispergierten Harz ein Gemisch aus 7,6 g Aminoethyl ethanolamin und 19,3 g deionisiertem Wasser zugesetzt. Anschließend wird die Temperatur auf 60°C erhöht und das Methylethylketon im Vakuum abdestilliert. Die so erhaltene Dispersion weist einen Feststoffgehalt von 34,3 Gew.-% (60 Minuten bei 130°C) und einen pH-Wert von 8,0 auf.

5 514,7 g der oben hergestellten Polyurethanharzdispersion werden mit 277,7 g deionisiertem Wasser verdünnt. Nach Erwärmen auf 85°C wird ein Gemisch aus 50,1 g Styrol, 50,1 g Methylmethacrylat, 37,5 g n-Butylacrylat und 37,5 g Hydroxyethylmethacrylat innerhalb von 3,5 Stunden langsam zugegeben. Mit Beginn der Zugabe dieser Mischung wird eine Lösung von 2,6 g tert.-Butylperoxyethylhexanoat in 30 g Methoxypropanol innerhalb von 4 Stunden zugegeben. Anschließend wird so lange bei 85°C gehalten bis die Monomeren vollständig abreaktiert sind. Gegebenenfalls wird Initiator nachgegeben. Schließlich wird gegebenenfalls angefallenes Koagulat abfiltriert. Das Gewichtsverhältnis Polyurethanharz zu Acrylatmonomeren beträgt 1 : 1. Die so erhaltene Dispersion zeigt eine sehr gute Lagerstabilität und weist einen Feststoffgehalt von 34,8 Gew.-% (60 Minuten bei 130°C) und einen pH-Wert von 7,2 auf.

3. Herstellung einer Polyurethanharzdispersion als weiteren Bindemittelbestandteil für die Komponente B

15 In einem geeigneten Reaktionsgefäß mit Rührer, Rückflußkühler und Zulaufgefäß werden unter Schutzgas 686,3 g eines Polyesters mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 1400 auf Basis einer handelsüblichen ungesättigten Dimerfettsäure (mit einer Jodzahl von 10 mg J₂/g, einem Monomergehalt von maximal 0,1%, einem Trimergehalt von maximal 2%, einer Säurezahl von 195 bis 200 mgKOH/g und einer Verseifungszahl von 197 bis 202 mgKOH/g), Isophthal-
20 säure und Hexandiol vorgelegt und nacheinander mit 10,8 g Hexandiol, 55,9 g Dimethylolpropionsäure, 344,9 g Methylethylketon und 303,6 g 4,4-Di(isocyanatocyclohexyl)methan versetzt. Diese Mischung wird so lange unter Rückfluß gehalten, bis der Isocyanatgehalt auf 1,0% abgesunken ist. Anschließend werden dem Gemisch 26,7 g Trimethylolpropan zugegeben und bis zu einer Viskosität von 12 dPas (bei einer Anlösung von 1 : 1 in Harzlösung/N-Methylpyrrolidon) unter Rückfluß gehalten. Durch Zugabe von 47,7 g Butylglykol wird eventuell vorhandenes überschüssiges Isocyanat ver-
25 nichtet. Anschließend werden dem Reaktionsgemisch 32,7 g Dimethylethanolamin, 2688,3 g entionisiertes Wasser und 193,0 g Butylglykol unter starkem Rühren zugegeben. Nach dem Entfernen des Methylethylketons mittels Vakuumdestillation erhält man eine Dispersion mit einem Feststoffgehalt von ca. 27%.

4. Herstellung verschiedener Basisfarben A

30 Im folgenden wird das erfindungsgemäße Mischsystem beispielhaft anhand der Herstellung eines blauen Metalllacks erläutert. Selbstverständlich sind zur Herstellung anderer Farbtöne anders pigmentierte Basisfarben erforderlich.

4.1. Herstellung einer Aluminium enthaltenden Basisfarbe A1

35 17,5 Teile einer gemäß DE-A 36 36 183 chromatierten Aluminiumbronze (Aluminiumgehalt 65%, durchschnittlicher Teilchendurchmesser 15 µm) werden in 16 Teilen Butylglykol durch 15 minütiges Rühren homogen verteilt und anschließend in eine Mischung aus 56,5 Teilen der 41%igen, neutralisierten Polyurethanharzlösung gemäß Beispiel 1 und 10 Teilen eines handelsüblichen, methylveretherten Melaminharzes (75%ig in iso-Butanol) unter Rühren einfließen lassen. Diese Mischung wird weitere 30 Minuten mit einem Schnellrührer bei 1000 U/min gerührt.

4.2. Herstellung einer blaupigmentierten Basisfarbe A2

45 7,5 Teile Paliogenblau, 64 Teile der 41%igen, neutralisierten Polyurethanharzlösung gemäß Beispiel 1, 11,5 Teile eines handelsüblichen, methylveretherten Melaminharzes (75%ig in iso-Butanol) und 17 Teile Butylglykol werden unter Rührer vermischt und mit einer Sandmühle dispergiert.

5. Herstellung der pigmentfreien Komponente B

5.1. Herstellung einer pigmentfreien Komponente B1 enthaltend das erfindungsgemäße Bindemittel gemäß Beispiel 2

50 Zu 44 Teilen Polyurethanharzdispersion gemäß Beispiel 2 werden 51 Teile entionisiertes Wasser, 0,5 Teile eines handelsüblichen Entschäumers und 4,5 Teile einer 3,5%igen Lösung eines handelsüblichen Polyacrylatverdickers in Wasser unter Rühren zugesetzt.

5.2. Herstellung einer pigmentfreien Komponente B1' ohne erfindungsgemäßes Bindemittel enthaltend das Bindemittel gemäß Beispiel 3 (Vergleich)

Es wird vorgegangen wie in Beispiel 5.1. mit dem Unterschied, daß 56,5 Teile Polyurethanharzdispersion gemäß Beispiel 3 und 38,5 Teile deionisiertes Wasser eingesetzt werden.

60 Aus den Komponenten A und Komponenten B wurden die wäßrigen Basisbeschichtungszusammensetzungen 1 bis 3 hergestellt (wie in der Tabelle 1 beschrieben), indem 6,5 Teile der Basisfarbe A1 und 5,3 Teile der Basisfarbe A2 direkt nach ihrer Herstellung in 88,2 Teile der jeweiligen Mischung B1 und B1' (Vergleich) eingerührt wurden. Anschließend wurde die Viskosität durch Zugabe von entionisiertem Wasser auf eine Auslaufzeit von 20 s im DIN4-Becher (bei 20°C) eingestellt.

Direkt im Anschluß nach der Herstellung der wäßrigen Basisbeschichtungszusammensetzungen wurden sie nach gut bekannten Methoden auf mit einer handelsüblichen Elektrotäuchlackierung und einem konventionellen (d. h. lösemittelhaltigen) oder wasserhaltigen Füller beschichtete phosphatierte Stahlbleche (Bonder 132) gespritzt, nach einer Abluftzeit

von 30 Minuten bei Raumtemperatur (bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von 50% und einer Raumtemperatur von 20°C) mit einem handelsüblichen konventionellen 2-Komponenten-Klarlack auf Basis eines hydroxylgruppenhaltigen Acrylatcopolymerisates und eines Isocyanatvernetzers überlackiert und 30 Minuten bei 60°C getrocknet. Die Trockenschichtdicke der Basisbeschichtungszusammensetzung beträgt 15 µm, die des Klarlackes 50 µm.

Beispiel 6

Prüfung der Haftung der Klarlackschicht

Es werden Prüfungen der Klarlackschicht nach Schwitzwasser-Belastung durchgeführt.

Haftungsprüfung der mit Schwitzwasser belasteten Klarlackschicht.

Die Haftungsprüfung erfolgt nach Schwitzwasserbelastung, welche nach DIN 5001KK durchgeführt wird, mittels Gitterschnitt-Test nach EN ISO 2409 nach 0,2 und 24 Stunden Regeneration.

Tabelle

Ergebnisse der Haftungsprüfungen

Basislack	B1	B1'
Haftung Schwitzwasser:	2	5
0 Stunden Regeneration		
2 Stunden Regeneration	1-2	4
24 Stunden Regeneration	0	0

Bei sonst vergleichbaren Eigenschaften zeigt der Aufbau mit dem Basislack, enthaltend die erfindungsgemäße Komponente B1, im Vergleich zum Aufbau, enthaltend die Komponente B1', eine deutlich höhere Schwitzwasserbeständigkeit.

Patentansprüche

1. Mischsystem zur Herstellung von wasserverdünnbaren Überzugsmitteln mit genau festgelegter Tönung aus verschiedenen Basisfarben, bestehend aus:

A) verschiedenen Basisfarben A, die weniger als 5 Gew.-% Wasser, mindestens ein farb- und/oder effektgebendes Pigment, organisches Lösemittel, mindestens ein wasserverdünnbares oder wasserdispersierbares Bindemittel sowie gegebenenfalls Hilfs- und Zusatzstoffe enthalten, und

B) mindestens einer Wasser und Bindemittel enthaltenden, pigmentfreie Komponente B,

dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel in Komponente B mindestens ein Polymer enthält, das erhältlich ist, indem in einer wäßrigen Dispersion eines Polyurethanharzes, das ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 1000 bis 30.000 Dalton aufweist und im statistischen Mittel 0,05 bis 1,1 polymerisierbare Doppelbindungen enthält, ein ethylenisch ungesättigtes Monomer oder ein Gemisch aus ethylenisch ungesättigten Monomeren in Gegenwart eines wasserunlöslichen Initiators oder einer Mischung aus wasserunlöslichen Initiatoren polymerisiert wird, wobei das Gewichtsverhältnis zwischen dem Polyurethanharz aus dem ethylenisch ungesättigten Monomeren bzw. dem Gemisch aus ethylenisch ungesättigten Monomeren zwischen 1 : 10 und 10 : 1 liegt.

2. Mischsystem nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das für die Herstellung des Polymeren eingesetzte Polyurethanharz anionisch ist und eine Säurezahl zwischen 20 und 60 mg KOH/g aufweist.

3. Mischsystem nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das für die Herstellung des Polymeren eingesetzte Polyurethanharz Acrylat-, Methacrylat- und/oder Allylethergruppen als polymerisierbare Doppelbindungen enthaltende Gruppen enthält.

4. Mischsystem nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die verschiedenen Basisfarben A wasserfrei sind.

5. Mischsystem nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente B mindestens ein rheologiesteuernendes Additiv sowie gegebenenfalls weitere Hilfs- und Zusatzstoffe enthält.

6. Mischsystem nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß als rheologiesteuernendes Additiv ein carboxylgruppenhaltiges Polyacrylatcopolymer mit einer Säurezahl von 60 bis 780 eingesetzt wird.

7. Mischsystem nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Basisfarben A als Bindemittel mindestens ein Polyurethanharz und/oder Aminoplastharz enthalten.

8. Mischsystem nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die verschiedenen Basisfarben A jeweils

Aa) 0,5 bis 70 Gew.-% mindestens eines farb- und/oder effektgebenden Pigments,

Ab) 10 bis 80 Gew.-% mindestens eines wasserverdünnbaren oder wasserdispersierbaren Bindemittels und

Ac) mindestens ein organisches Lösemittel sowie gegebenenfalls Hilfs- und Zusatzstoffe enthalten, wobei die Summe der Gewichtsanteile der Komponenten Aa bis Ac jeweils 100 Gew.-% beträgt.

9. Mischsystem nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Mischsystem

Ba) 60 bis 98 Gew.-%, bevorzugt 70 bis 95 Gew.-%, Wasser,

Bb) 0 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-%, mindestens eines rheologiesteuernden Additives, wobei diese Menge auf das Gewicht des reinen Additivs ohne Lösemittelanteil bezogen ist und

Bc) 2 bis 39,9 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 29,9 Gew.-% des Bindemittel-Polymers gemäß den Ansprüchen 1 bis 3 sowie gegebenenfalls weitere wasserverdünnbare oder wasserdispergierbare Bindemittel enthält.

10. Mischsystem nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die verschiedenen Basisfarben A das gleiche Bindemittel oder bei Bindemittelmischungen die gleichen Bindemittel im gleichen Mischungsverhältnis zueinander enthalten.

11. Mischsystem nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die verschiedenen Basisfarben A das gleiche Verhältnis von festem Bindemittel zu organischem Lösungsmittel aufweisen und/oder daß das Verhältnis von festem Bindemittel zu Lösemittel im fertigen wäßrigen Überzugsmittel konstant ist.

12. Verfahren zur Herstellung von wasserverdünnbaren Überzugsmitteln mit genau festgelegter Tönung, bei dem verschiedene Basisfarben eines Mischsystems getrennt hergestellt und gelagert werden und erst kurz vor der Applikation des Überzugsmittels gemischt werden, dadurch gekennzeichnet, daß ein Mischsystem nach einem der Ansprüche 1 bis 11 eingesetzt wird und die wasserverdünnbaren Überzugsmittel durch Mischen mindestens einer Basisfarbe A und mindestens einer Komponente B des Mischsystems hergestellt werden.

13. Verwendung des Mischsystems nach einem der Ansprüche 1 bis 12 zur Herstellung von Wasserbasislacken für die Beschichtung von Automobilkarossen und/oder Kunststoffteilen.

14. Verwendung des Mischsystems nach einem der Ansprüche 1 bis 12 zur Herstellung von wäßrigen Überzugsmitteln für die Reparaturlackierung.